

**ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОК НИТРИДА ТИТАНА МЕТОДОМ РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ ПРИ ПОНИЖЕННОМ ДАВЛЕНИИ**

**А.П. Достанко, Д.А. Голосов, С.М. Завадский, С.Н. Мельников,  
Д.Э. Окоджи, Д.Д. Котинго, Г.М. Рубан**

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск*

**FORMATION OF TITANIUM NITRIDE FILMS BY REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING UNDER LOW PRESSURE**

**A.P. Dostanko, D.A. Golosov, S.M. Zavadski, S.N. Melnikov,  
J.E. Okojie, J.D. Kotingo, G.M. Ruban**

*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk*

Проведены исследования процесса реактивного магнетронного распыления титана в среде Ar/N<sub>2</sub> рабочих газов при пониженном давлении. Установлено, что при высоковакуумном режиме работы магнетронной распылительной системы и высоких скоростях откачки в режиме стабилизации мощности разряда магнетрона напряжение разряда практически однозначно зависит от содержания реактивного газа в камере, т. е. отсутствует гистерезис характеристик, свойственный процессам реактивного распыления. При этом возможно воспроизводимое нанесение слоев нитрида титана с удельным сопротивлением менее 70 мкОм×см и твердостью свыше 28 ГПа.

**Ключевые слова:** реактивное магнетронное распыление, нитрид титана, микротвердость, коэффициент трения, объемный износ.

The processes of reactive magnetron sputtering of titanium in the atmosphere of Ar/N<sub>2</sub> working gases under low pressure were studied. It was established that during high vacuum operating mode of magnetron sputtering system and high pumping rates under conditions of stabilization of the magnetron power the discharge voltage univalently depends on the concentration of nitrogen in the chamber, i. e., the characteristic hysteresis usual for reactive magnetron sputtering processes was not observed. At the same time titanium nitride layers with specific resistance less than 70 μΩ cm and microhardness greater than 28 GPa can be obtained with good reproducibility.

**Keywords:** reactive magnetron sputtering, titanium nitride, microhardness, friction coefficient, volume wear.

**Введение**

Тонкие пленки нитрид титана (TiN) уже несколько десятков лет используются в машиностроении, микроэлектронике и медицине в качестве защитных, декоративных, коррозионно-стойких и барьерных слоев [1]–[3]. До настоящего времени нитрид титана не теряет своей актуальности и постоянно обнаруживаются новые сферы его применения. В микроэлектронике пленки TiN стали использоваться в качестве барьерных слоев, предотвращающих диффузию Al в Si, защитных масок при травлении фоторезиста в кислородной плазме, омических контактов для солнечных элементов и эпитаксиальных слоев p-GaN [4], для создания диодов Шоттки с малым падением напряжения при прямом включении [5].

Традиционно пленки нитрида титана наносят методом вакуумного дугового испарения [6]. Данный метод позволяет наносить пленки с высокими скоростями осаждения, причем как путем использования мишеней из этих материалов, так и реактивным методом. Главными недостатками метода являются относительная сложность конструкции дуговых источников и наличие в потоке осаждаемого вещества капельной фазы, что

исключает возможность использования дугового испарения в микроэлектронике. В данном случае для нанесения высококачественных тонких пленок TiN наилучшим образом подходит метод реактивного магнетронного распыления, который позволяет получать покрытия без капельной фракции с высокими функциональными характеристиками при скоростях осаждения, сравнимых с методом дугового испарения [7], [8]. Однако одной из проблем процессов реактивного распыления является неустойчивость процесса. При реактивном распылении образование соединений происходит не только на подложке, но и на стенках камеры и поверхности мишени. Формирующиеся слои влияют на характеристики разряда магнетрона, что приводит к изменению скорости распыления мишени и, как следствие, парциального давления реактивного газа в разряде. В результате этого при одинаковой мощности разряда скорость нанесения может различаться на порядок, а состав пленки значительно изменяться [10]. Для устранения неустойчивости процесса используют системы активного контроля процесса (оптические системы спектрального контроля или быстродействующие квадрупольные масс-спектрометры), которые обеспечивают быстрый

ответный сигнал при изменении парциального давления реактивного газа, что дает возможность управлять давлением реактивного газа в любой требуемой точке разрядных характеристик [11]. Однако это значительно усложняет систему.

Последние исследования показывают, что увеличение скорости откачки и снижение рабочего давления при реактивном магнетронном распылении (реактивное магнетронное распыление при пониженном давлении) позволяет уменьшить гистерезис характеристик и формировать компонентные пленки с контролируемым составом без использования систем обратной связи [12]. Основной проблемой реализации метода реактивного магнетронного распыления при пониженном давлении является сравнительно высокое минимальное рабочее давление традиционных магнетронных распылительных систем (как правило, более 0.1 Па), а для эффективной реализации метода необходимо обеспечить снижение минимального рабочего давления магнетрона до уровня 0.02–0.04 Па. Работа магнетронов при таком низком давлении может быть реализована только за счет оптимизации конфигурации магнитных полей в зоне распыления и формирования высокоэффективной магнитной ловушки [13]. Такие рабочие давления обеспечивают высоковакуумные МРС с дополнительным соленоидом [14].

Целью работы являлось исследование особенностей процессов синтеза пленок нитрида титана при реактивном магнетронном распылении при пониженном давлении и влияние скорости откачки и состава газовой среды на характеристики нанесенных слоев.

## 1 Эксперимент

Схема экспериментальной установки для нанесения слоев нитрида титана методом реактивного магнетронного распыления при пониженном давлении приведена на рисунке 1.1. Установка выполнена на базе вакуумного поста ВУ-2МП. Камера вакуумной установки была оборудована магнетронной распылительной системой (МРС) МАС-160 с мишенью  $\varnothing$  160 мм и ионным источником на основе ускорителя с анодным слоем (ИИ). Особенностью используемой МРС является пониженное до уровня 0.03 Па предельное рабочее давление, что достигнуто за счет использования магнитной системы с двумя источниками магнитного поля и оптимизации конфигурации силовых линий над поверхностью мишени [15]–[17]. При этом возможна работа МРС при небольших (до 50 мл/мин) расходах рабочего газа.

Пленки нитрида титана наносились на подложки из монокристаллического кремния Si(100) и полированной нержавеющей стали 12X18H10T. В ходе экспериментов подложки устанавливались на вращаемый подложкодержатель карусельного

типа на расстоянии 85 мм от поверхности мишени магнетрона. Камера вакуумной установки откачивалась до остаточного давления  $10^{-3}$  Па и производилась предварительная ионная очистка подложек. Для этого рабочий газ Ar подавался в ассистирующую ступень ионного источника до рабочего давления  $2.0 \times 10^{-2}$  Па. Время очистки, энергия ионов и ток разряда во всех экспериментах были постоянными и составляли 5 мин (режим вращения подложкодержателя), 500 эВ, 70 мА соответственно.

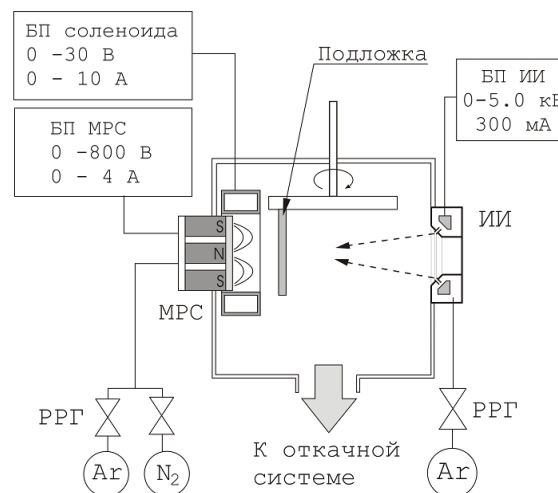


Рисунок 1.1 – Схема экспериментальной установки для нанесения слоев нитрида титана методом реактивного магнетронного распыления при пониженном давлении:

ИИ – ионный источник, МРС – магнетронная распылительная система, БП – блок питания; РРГ – регулятор расхода газа

Затем производилось нанесение слоев нитрида титана. Для этого подложки подводились в зону нанесения. В газораспределительную систему магнетрона подавались рабочие газы. Распыление мишени Ti марки BT1-0  $\varnothing$  160 мм (частота 99.6 %) и толщиной 10 мм осуществлялось в Ar/N<sub>2</sub> смеси газов. Расход Ar во всех процессах поддерживался постоянным и составлял  $Q_{Ar} = 45$  мл/мин. Поток азота изменялся от 0 до 12 мл/мин. Для поддержания заданного расхода газов использовались автоматические регуляторы расхода газа РРГ-1.

Питание МРС осуществлялось с помощью источника питания мощностью 1.5 кВт с возможностью работы в режимах стабилизации тока или мощности. Для устранения неустойчивости магнетронного разряда в момент возникновения дугового разряда на поверхности мишени источник питания был оборудован системой дугогашения, которая позволяла в момент резкого увеличения тока разрывать цепь нагрузки на время порядка 10 мс. В процессе нанесения мощность разряда магнетрона поддерживалась постоянной и

составляла 0.9 кВт. При этом ток разряда и напряжение разряда составляли соответственно  $I_t \approx 2.2$  А и  $U_t \approx 385$  В. Пленки нитрида титана наносились до толщины 2.0–2.5 мкм со средней скоростью нанесения 0.8–1.1 нм/с.

Распределение толщины нанесенных слоев определялось с помощью оптического интерферометрического профилометра ПОИ-08. Поверхностное сопротивление измерялось с помощью измерителя удельного поверхностного сопротивления ИУС-3М. Удельное сопротивление определялось расчетным методом по формуле

$$\rho = R_{sq} h,$$

где  $R_{sq}$  – поверхностное сопротивление пленки,  $h$  – толщина пленки.

Значения микротвердости пленок получены с помощью измерителя микротвердости *Leika VMHT Mot* при нагрузке индентора 5 г и времени сохранения нагрузки 7 с. Для измерений использовался индентор Кнупа. При измерениях глубина проникновения индентора в пленку не превышала 30 % от толщины пленки, что исключало влияние деформации подложки. На каждом образце производилось не менее пяти измерений и определялось среднее значение микротвердости и среднеквадратичное отклонение. Измерения коэффициента трения и объемного износа пленок проводились на трибометре ТАУ-1Н методом истирания пленки при возвратно поступательном движении индентора (шарик  $\varnothing 10$  мм из твердосплавного материала ВК-20) в условиях сухого трения (система трения шарик – плоскость). Нагрузка индентора составляла 140 г, количество циклов трения – 500. Объемный износ рассчитывался исходя из ширины дорожки трения.

## 2 Результаты и обсуждение

Проведены исследования особенностей процесса реактивного магнетронного распыления Ti в среде Ar/N<sub>2</sub> рабочих газов при пониженном давлении. Получены зависимости напряжения разряда МРС от потока реактивного газа N<sub>2</sub> при различной скорости откачки вакуумной системы. Скорость откачки вакуумной камеры  $S$  изменялась путем изменения размера пропускного отверстия откачной системы. В зависимости от скорости откачки давление в камере составляло:  $S = 1150$  л/с,  $p = 0.07$  Па;  $S = 800$  л/с,  $p = 0.1$  Па;  $S = 650$  л/с,  $p = 0.12$  Па. Установлено, что в режиме стабилизации мощности разряда, независимо от скорости откачки, при увеличении потока азота в камеру напряжение разряда увеличивалось (рисунок 2.1). С увеличением скорости откачки при переходе из одной моды процесса в другую, перепад напряжений разряда и площадь гистерезиса характеристик уменьшались. При скорости откачки более 1000 л/с гистерезис характеристик практически отсутствовал. В ре-

жиме стабилизации тока разряда характер зависимости напряжения разряда от потока реактивного газа имел другой характер. На рисунке 2.2 представлена зависимость напряжения разряда от потока азота в камеру при максимальной скорости откачки  $S = 1150$  л/с. Как видно при увеличении потока реактивного газа напряжение разряда первоначально уменьшалось и достигало минимума при  $Q_{N_2} = 3$  мл/мин. При дальнейшем увеличении потока реактивного газа напряжение разряда практически линейно увеличивалось. Однако гистерезис также практически отсутствовал. Т. е. для системы титан – азот характерно снижение проводимости разряда при переходе из металлической в реактивную моду процесса, а в реактивной моде процесса проводимость разряда увеличивается при увеличении потока реактивного газа. Данное поведение может быть связано с образованием компонентного слоя на поверхности мишени. При увеличении парциального давления реактивного газа в камере происходит все большее формирование нитрида титана на поверхности мишени и изменение его стехиометрического индекса. Это приводит к изменениям электрической проводимости мишени и коэффициента ионно-электронной эмиссии компонентного слоя. Двойной характер зависимости напряжения разряда от парциального давления реактивного газа указывает на то, что первоначально доминирующим процессом является увеличение коэффициента ионно-электронной эмиссии, который увеличивает проводимость разряда, а в реактивной моде процесса проводимость разряда снижается за счет образования на поверхности мишени слоя сверхстехиометрического нитрида титана, имеющего сравнительно низкую электропроводность. В режиме стабилизации мощности разряда ток и напряжение разряда определяются характеристиками блока питания и начальное снижение напряжения разряда компенсируется увеличением тока разряда.

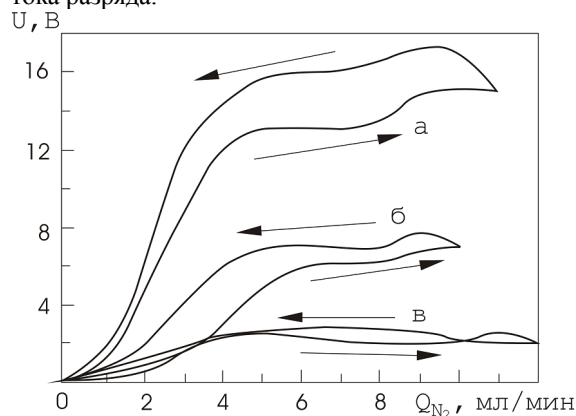


Рисунок 2.1 – Зависимость изменения напряжения разряда МРС от потока N<sub>2</sub> при распылении Ti мишени при различной скорости откачки: а – 650 л/с, б – 800 л/с, в – 1150 л/с. Минимальное напряжение разряда принято за ноль

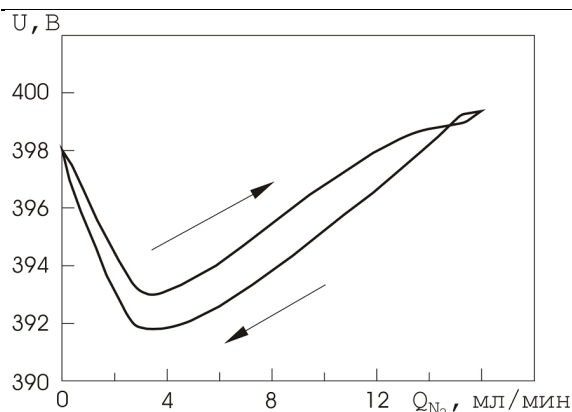


Рисунок 2.2 – Зависимость напряжения разряда МРС от потока  $N_2$  при распылении  $Ti$  мишени в режиме стабилизации тока разряда при скорости откачки 1150 л/с

На основе анализа разрядных характеристик сделан вывод, что более предпочтительным является режим стабилизации мощности разряда, который обеспечивает однозначную зависимость напряжения разряда от потока реактивного газа, отсутствие гистерезиса и меньший перепад напряжения при переходе из одной моды процесса в другую. Это позволяет стабилизировать процесс реактивного магнетронного распыления без применения специальных систем контроля.

Поэтому все дальнейшие исследования по нанесению пленок нитрида титана проводились в режиме стабилизации мощности разряда при максимальной скорости откачки 1150 л/с.

Получены профили распределения толщины нанесенных слоев при распылении  $Ti$  в среде  $Ar$  ( $Q_{Ar} = 45$  мл/мин) и реактивном распылении в среде  $Ar/N_2$  ( $Q_{Ar} = 45$  мл/мин,  $Q_{N_2} = 4$  мл/мин) (рисунок 2.3). При мощности разряда  $P_t = 0.9$  кВт скорость нанесения на оси магнетрона составляла 1.11 нм/с при нанесении пленок  $Ti$  и практически линейно снижалась при увеличении содержания азота в  $Ar/N_2$  смеси газов. При потоке азота 4 мл/мин скорость нанесения составляла 0.86 нм/с. Распределение толщины нанесенных пленок нитрида титана значительно отличалось от распределения толщины пленок титана. При реактивном магнетронном распылении профиль распределения толщины имел более однородный характер и неравномерность толщины на подложке  $\varnothing 200$  мм составляла 42 %, тогда как при магнетронном распылении титана неравномерность превышала 60 %. Данное поведение связано с особенностями процесса реактивного магнетронного распыления. При реактивном магнетронном распылении угловое распределение распыленных атомов мишени практически не изменяется по сравнению с магнетронным распылением в среде аргона и подчиняется тому же косинусному закону распределения. Однако на подложке, на поверхности растущей пленки, активно

образуется химическое соединение, и стехиометрический состав осажденной пленки зависит от соотношения скорости нанесения материала мишени и скорости поглощения реактивного газа. Поэтому на краях подложки, где скорость нанесения ниже по сравнению с центром подложки, пленка будет содержать в своем составе больше азота и занимать больший объем. Таким образом, изменение профиля нанесенной пленки при реактивном магнетронном распылении можно объяснить различиями в скорости роста компонентной пленки с различной стехиометрией.

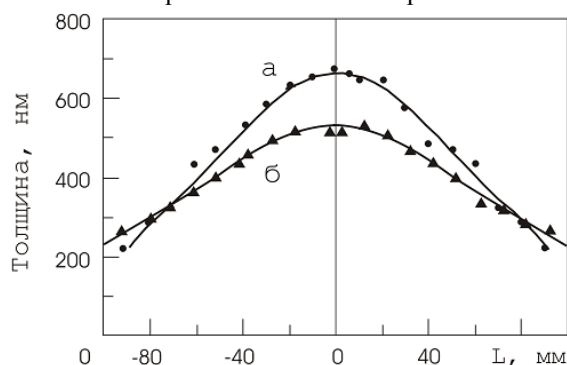


Рисунок 2.3 – Профили распределения толщины нанесенных слоев: а –  $Ti$  методом магнетронного распыления, б –  $TiN$  методом реактивного магнетронного распыления

С целью определения условий формирования стехиометрических пленок нитрида титана, проведены исследования влияния состава газовой среды на поверхностное сопротивление пленок. Область гомогенности нитрида титана очень широка, и электрофизические свойства  $TiN$  сильно зависят от количества азота в нитриде. Как известно, из всех возможных композиций стехиометрический нитрид титана обладает минимальным удельным сопротивлением [2]. С увеличением отклонения от стехиометрии удельное сопротивление нитрида титана увеличивается из-за уменьшения подвижности носителей заряда при увеличении концентрации вакансий в подрешетке азота, которые служат центрами рассеяния [18].

Получены зависимости поверхностного сопротивления пленок нитрида титана от потока  $N_2$  (рисунок 2.4). Для этого пленки наносились на подложки  $Si(100)$  до толщины 250 нм. Пленки получены в режиме стабилизации мощности разряда  $P_t = 0.9$  кВт,  $Q_{Ar} = 45$  мл/мин при максимальной скорости откачки. При увеличении потока азота в камеру поверхностное сопротивление пленок уменьшалось и достигало минимума при потоке азота около 3.5 мл/мин. При дальнейшем увеличении потока азота поверхностное сопротивление пленок практически линейно увеличивалось. Минимум поверхностного сопротивления соответствовал стехиометрическому нитриду титана. При этом расчетное удельное



сопротивление нитрида титана составило менее 70 мкОм×см. Для сравнения, удельное сопротивление объемного нитрида титана составляет порядка 40 мкОм×см [19]. Таким образом, методом реактивного магнетронного распыления при пониженном рабочем давлении без нагрева подложки получены пленки нитрида титана с удельным сопротивлением в 2 – 2.5 раза ниже, чем при традиционном реактивном магнетронном распылении (120–160 мкОм×см) [7].

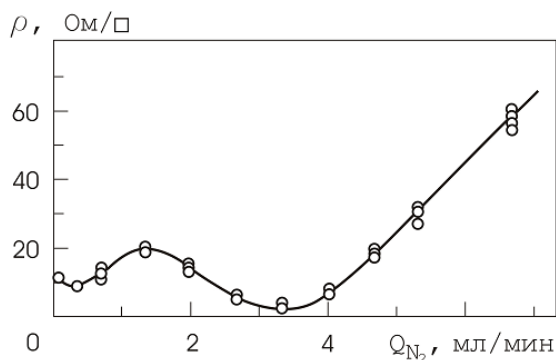


Рисунок 2.4 – Зависимость поверхностного сопротивления пленок TiN от потока реактивного газа  $N_2$

На рисунке 2.5 представлена зависимость микротвердости по Кнупу пленок нитрида титана от потока реактивного газа  $N_2$ . При увеличении потока реактивного газа в камеру микротвердость пленок увеличивалась с 8 ГПа и достигала максимума 28 ГПа при потоке азота 3–4 мл/мин, что соответствовало стехиометрическому составу пленок. При дальнейшем увеличении потока азота твердость пленок снижалась до 20–22 ГПа и далее практически не зависела от содержания азота в  $Ag/N_2$  смеси газов.

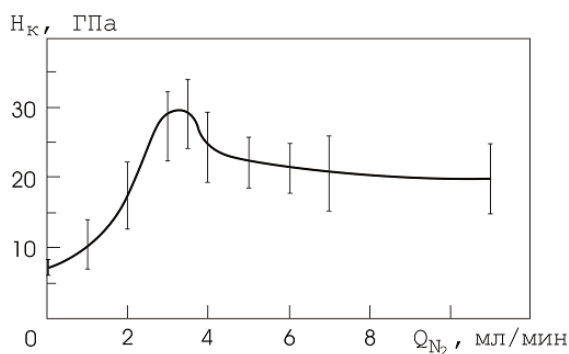


Рисунок 2.5 – Зависимость микротвердости по Кнупу пленок нитрида титана от потока реактивного газа  $N_2$

Также исследовано влияние состава газовой среды на трибологические характеристики пленок нитрида титана, нанесенных методом реактивного магнетронного распыления при пониженном давлении. На рисунке 2.6 и рисунке 2.7 представлены зависимости коэффициента трения и объемного износа пленок TiN от потока азота в

камеру. Анализ зависимостей коэффициента трения от количества двойных проходов показал, что после начальной приработки пленки имели практически постоянный коэффициент трения на всех участках износа, что свидетельствовало об отсутствии слоистой структуры покрытий. Наиболее износостойкие пленки получены при потоке  $N_2$  порядка 2 мл/мин, что соответствовало недостатку азота в нанесенных пленках, т. е. пленки, полученные при данных условиях, имели нарушенный стехиометрический состав.

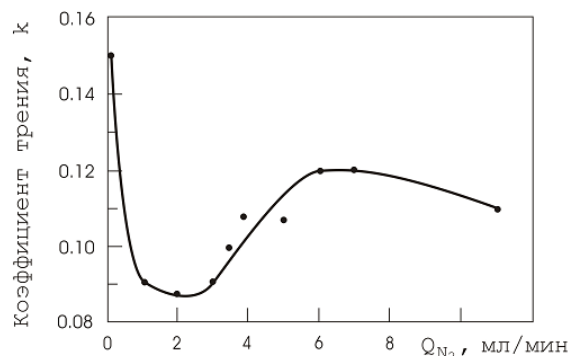


Рисунок 2.6 – Зависимость коэффициента трения пленок TiN от потока  $N_2$

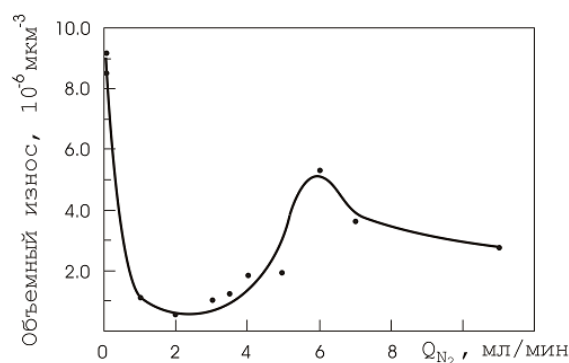


Рисунок 2.7 – Зависимость объемного износа пленок нитрида титана от потока  $N_2$

Таким образом, можно сделать вывод, что с целью формирования пленок с низким удельным сопротивлением и высокой твердостью необходимо наносить стехиометрические пленки. Однако наиболее износостойкие пленки получены при недостатке азота.

### Заключение

Проведены исследования особенностей процесса реактивного магнетронного распыления Ti в среде  $Ag/N_2$  рабочих газов при пониженном давлении. Установлено, что при высокой скорости откачки в режиме стабилизации мощности напряжение разряда магнетрона однозначно зависит от скорости натекания азота, что позволяет стабилизировать процесс реактивного магнетронного распыления без применения специальных систем контроля.

Методом реактивного магнетронного распыления при пониженном давлении получены пленки нитрида титана с удельным сопротивлением менее 70 мкОм×см и твердостью до 28 ГПа. Стехиометрические пленки, несмотря на высокую твердость, имеют сравнительно низкую износостойкость. С целью повышения износостойкости, как, например, для режущего инструмента, необходимо использовать пленки с недостатком азота.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Colour control of titanium nitride coatings produced by reactive magnetron sputtering at temperature less than 100°C* / Ph. Roquiny [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 1999. – Vol. 116–119. – P. 278–283.
2. *Room temperature deposition of sputtered TiN films for superconducting coplanar waveguide resonators* / S. Ohya [et al.] // *Superconductor Science & Technology*. – 2014. – Vol. 27, № 1. – P. 1–10.
3. *Biocompatible thin films deposited by cathodic arc method* / A. Vladescu [et al.] // *Romanian Reports in Physics*. – 2004. – Vol. 56, № 3. – P. 460–465.
4. *Process technology study of TiN/AlGaIn/GaN Schottky contact on (111) silicon substrate* / Az. Ahaitouf [et al.] // *J. Mater. Environ. Sci.* – 2010. – Vol. 1. – P. 309–312.
5. *Effect of substrate temperature and input power on TiN film deposition by low-frequency (60 Hz) PECVD* / H.T. Kim [et al.] // *Journal of the Korean Physical Society*. – 2000. – Vol. 37, № 3. – P. 319–323.
6. *Закономерности влияния структурного состояния вакуумно-дуговых покрытий TiN на их стойкость к абразивному износу* / А.А. Андреев [и др.] // *Трение и износ*. – 2014. – Т. 35, № 6. – С. 718–722.
7. *Characterization of titanium nitride films prepared by d.c. reactive magnetron sputtering at different nitrogen pressures* / L.-J. Meng [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 1997. – Vol. 90. – P. 64–70.
8. *Properties of titanium nitride films prepared by direct current magnetron sputtering* / Y.L. Jeyachandran [et al.] // *Materials Science and Engineering A*. – 2007. – Vol. 445–446. – P. 223–236.
9. *Magnetron sputtering: a recent developments and applications* / P.J. Kelly [et al.] // *Vacuum*. – 2000. – Vol. 56. – P. 159–172.
10. *Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends* / J. Musil [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2005. – Vol. 475. – P. 208–218.
11. *Control of reactive sputtering processes* / W.D. Sproul [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2005. – Vol. 491. – P. 1–17.
12. *Comparison of reactive magnetron and reactive ion-beam sputtering methods for deposition of silicon oxide thin films* / Zhu Chang [et al.] // *Journal of Applied Optics*. – 2010. – Vol. 31, № 5. – P. 855–859.
13. *Musil, J. Low-pressure magnetron sputtering* / J. Musil // *Vacuum*. – 1998. – Vol. 50, № 3–4. – P. 363–372.
14. *Голосов, Д.А. Низковакуумный режим работы магнетронных распылительных систем* / Д.А. Голосов, И.В. Свадковский, С.М. Завадский // *Материалы 6-ой междунар. конференции по модификации материалов пучками частиц и плазменными потоками*, Томск, Россия, 23–28 сентября 2002 г. – С. 148–150.
15. *Characterisation parameters for unbalanced magnetron sputtering systems* / I.V. Svadkovski [et al.] // *Vacuum*. – 2002. – Vol. 68, № 4. – P. 283–290.
16. *Characteristics of unbalanced magnetron sputtering systems* / D.A. Golosov [et al.] // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. – 2002. – № 6. – P. 56–64.
17. *Joint functioning of magnetron sputtering system and End-Hall ion source* / D.A. Golosov [et al.] // *Technical Physics*. – 2014. – Vol. 59, № 9. – P. 1326–1333.
18. *Структурные и фазовые превращения в тонких пленках титана при облучении азот-водородной плазмой* / А.М. Чапланов [и др.] // *ЖТФ*. – 1999. – Т. 69, № 10. – С. 102–108.
19. *Самсонов, Г.В. Нитриды* / Г.В. Самсонов. – Киев: Наукова думка, 1969. – 380 с.

Поступила в редакцию 15.04.16.